

10/070507

Rec'd PCT/PTO 29 JUN 2004

REC'D 10 SEP 2001

PCT/JP 01/06375

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

24.07.01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2000年 7月25日

出願番号  
Application Number:

特願2000-229038

出願人  
Applicant(s):

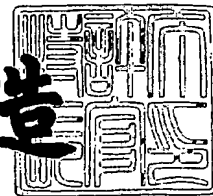
三井化学株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 8月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3074787

【書類名】 特許願

【整理番号】 C02195

【提出日】 平成12年 7月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 21/00

【発明の名称】 ゴム組成物

【請求項の数】 28

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

    【氏名】 白田 孝

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

    【氏名】 川崎 雅昭

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

    【氏名】 菊地 義治

【特許出願人】

    【識別番号】 000005887

    【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100067839

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 柳原 成

    【電話番号】 03-3436-4700

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 004477

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

特2000-229038

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706391

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書  
 【発明の名称】 ゴム組成物  
 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子中に下記一般式(1)で示される加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、

【化1】



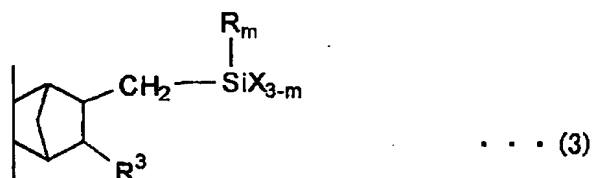
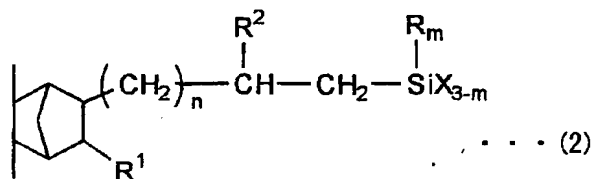
(式中、Rは炭素数1～12の1価の炭化水素基、Xはヒドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基を示し、mは0、1または2の整数である。)

(B) 有機ゴム、および

(C) 該有機ゴムの架橋剤  
 を含有するゴム組成物。

【請求項2】 シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムが下記一般式(2)または(3)

【化 2】

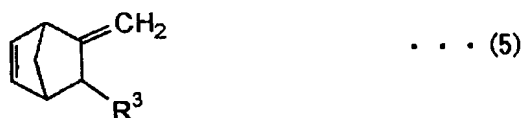
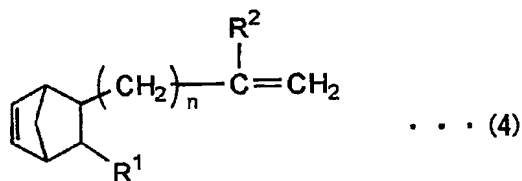


(式中、Rは炭素数1～12の1価の炭化水素基、 $\text{R}^1$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、 $\text{R}^2$ は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、 $\text{R}^3$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基であり、mは0、1または2の整数であり、nは0～10の整数である。)

で示される少なくとも1種のシリル基含有単位を有する請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項3】 シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンラジカル共重合体ゴムが下記一般式(4)および/または(5)

【化 3】



(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、 $\text{R}^2$ は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、 $\text{R}^3$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示し、 $n$ は0～10の整数である。)

で示される少なくとも1種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物を非共役ポリエンとするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムに下記一般式(6)

【化 4】



(式中、 $\text{R}$ は炭素数1～12の1価炭化水素基、 $\text{X}$ はハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基を示し、 $m$ は0、1または2の整数である。)

で示されるケイ素化合物を反応させて、上記共重合体ゴムの二重結合に上記ケイ素化合物の $\text{SiH}$ 基を付加させたものである請求項1または2に記載のゴム組成物。

【請求項 4】 X がアルコキシル基である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 5】 (B) 成分の有機ゴムが、加水分解性シリル基含有ポリプロピレングリコール系ゴム、加水分解性シリル基含有ポリイソブチレン系ゴム、天然ゴム、ポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、ポリクロロブレン、アクリルゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体ゴム、ブチルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴムまたはこれらの組み合わせである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 6】 (B) 成分の有機ゴムが、加水分解性シリル基含有ポリプロピレングリコール系ゴム、加水分解性シリル基含有ポリイソブチレン系ゴム、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、シリコーンゴムまたはこれらの組み合わせである請求項 5 に記載のゴム組成物。

【請求項 7】 (B) 成分の有機ゴムが、エチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体ゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、またはこれらの組み合わせである請求項 5 に記載のゴム組成物。

【請求項 8】 (C) 成分の架橋剤が、硫黄、サルファードナー、低イオウ高加硫促進剤、キノイド、パーオキサイド、S i 基含有化合物またはレジンである請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 9】 (D) 成分として、シラノール縮合触媒を含有する請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 1 0】 (D) 成分のシラノール縮合触媒が、錫化合物である請求項 9 に記載のゴム組成物。

【請求項 1 1】 (D) 成分のシラノール縮合触媒が、アルミニウム系化合物および／またはチタン系化合物である請求項 9 に記載のゴム組成物。

【請求項 1 2】 請求項 1 ～ 1 1 に記載のゴム組成物を架橋して得られる架橋ゴム弾性体。

【請求項 1 3】 (A) 上記一般式 (1) で表される加水分解性シリル基を

を含有する主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

(B) 有機ゴム、および

(C) 該有機ゴムの架橋剤

を含有してなる架橋可能なゴム組成物であって、

電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途に用いられるゴム組成物。

【請求項 1 4】 電気・電子部品の用途が、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着剤；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA 機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材である請求項 1 3 に記載のゴム組成物。

【請求項 1 5】 シーリング材が、冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロンまたは漏電ブレーカー用のシール材として用いられる請求項 1 4 に記載のゴム組成物。

【請求項 1 6】 ポッティング材が、トランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために用いられる請求項 1 4 に記載のゴム組成物。

【請求項 1 7】 コーティング材が、高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッド IC の回路素子；HIC；電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤーのバッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために用いられる請求項 1 4 に記載のゴム組成物。

【請求項 1 8】 接着剤が、ブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために用いられる請求項 1 4 に記載のゴム組成物。

【請求項 1 9】 輸送機の用途が、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途である請求項 1 3 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 2 0】 自動車の用途が、自動車エンジンのガスケット、電装部品



もしくはオイルフィルター用のシーリング材；イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドIC用のポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラスもしくはエンジンコントロール基板用のコーティング材；またはオイルパンのガスケット、タイミングベルトカバーのガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシールもしくはミラー用の接着剤である請求項19に記載のゴム組成物。

【請求項21】 船舶の用途が、配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；または電線もしくはガラス用の接着剤である請求項19に記載のゴム組成物。

【請求項22】 土木・建築の用途が、商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケースにおける内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートに用いられる請求項13に記載のゴム組成物。

【請求項23】 医療の用途が、医薬用ゴム栓、シリンジガスケットもしくは減圧血管用ゴム栓用のシール材料である請求項13に記載のゴム組成物。

【請求項24】 レジャーの用途が、スイミングキャップ、ダイビングマスクもしくは耳栓用のスイミング部材；またはスポーツシューズもしくは野球グローブ用のゲル緩衝部材である請求項13に記載のゴム組成物。

【請求項25】 (A) 上記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を含有する主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

(B) 有機ゴム、および

(C) 該有機ゴムの架橋剤

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなるシーリング材。

【請求項26】 (A) 上記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を含有する主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

(B) 有機ゴム、および

(C) 該有機ゴムの架橋剤

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなるポッティング材。

【請求項 2 7】 (A) 上記一般式 (1) で表される加水分解性シリル基を含有する主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

(B) 有機ゴム、および

(C) 該有機ゴムの架橋剤

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなるコーティング材。

【請求項 2 8】 (A) 上記一般式 (1) で表される加水分解性シリル基を含有する主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

(B) 有機ゴム、および

(C) 該有機ゴムの架橋剤

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなる接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、(A) シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、(B) 有機ゴムおよび(C) 該有機ゴムの架橋剤を含有するゴム組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムの主鎖骨格はエチレンに由来する構造単位および $\alpha$ -オレフィンに由来する構造単位からなり、それに架橋に必要な炭素-炭素不飽和結合を導入するために第3成分として非共役ポリエン系モノマーが少量共重合されているものである。その結果、天然ゴムやポリイソプレン、ポリブタジエン等のジエン系エラストマーに比較し、加硫物の耐熱性や耐候性が大幅に改善された加硫性エラストマーとして用いられている。しかしながら、炭素-炭素不飽和結合の量はジエン系エラストマーと比べて著しく少ないが、加硫のための炭素-炭素不飽和結合の故に加硫物の耐候性をなお損ねている。

【0003】

さらに、加硫速度の面からは炭素－炭素不飽和結合が少ないため、加硫速度が遅く加硫工程の生産ラインを速くすることに限界があり、コスト上昇の一因となっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムの加硫物の優れた耐熱性、耐薬品性等の各種特性を生かしつつ、速い加硫速度で、耐候性が向上し、かつ機械強度にも優れた硬化物が得られるゴム組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、次のゴム組成物である。

1. (A) 分子中に下記一般式(1)で示される加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、

【化5】



(式中、Rは炭素数1～12の1価の炭化水素基、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基を示し、mは0、1または2の整数である。)

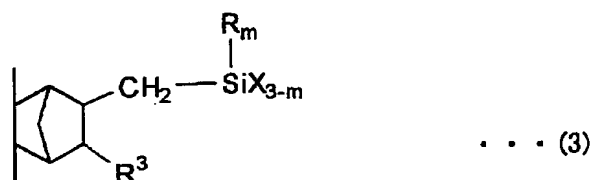
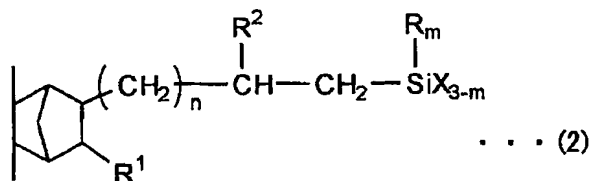
(B) 有機ゴム、および

(C) 該有機ゴムの架橋剤

を含有するゴム組成物。

2. シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムが下記一般式 (2) または (3)

【化 6】

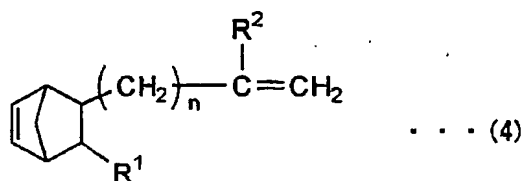


(式中、Rは炭素数1～12の1価の炭化水素基、 $\text{R}^1$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、 $\text{R}^2$ は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、 $\text{R}^3$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基であり、mは0、1または2の整数であり、nは0～10の整数である。)

で示される少なくとも1種のシリル基含有単位を有する上記1に記載のゴム組成物。

3. シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムが下記一般式 (4) および/または (5)

【化7】



(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、 $\text{R}^2$ は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、 $\text{R}^3$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示し、 $n$ は0～10の整数である。)

で示される少なくとも1種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物を非共役ポリエンとするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムに下記一般式(6)

【化8】



(式中、 $\text{R}$ は炭素数1～12の1価炭化水素基、 $\text{X}$ はハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基を示し、 $m$ は0、1または2の整数である。)

で示されるケイ素化合物を反応させて、上記共重合体ゴムの二重結合に上記ケイ素化合物の $\text{SiH}$ 基を付加させたものである上記1または2に記載のゴム組成物

4. Xがアルコキシル基である上記1～3のいずれかに記載のゴム組成物。

5. (B)成分の有機ゴムが、加水分解性シリル基含有ポリプロピレングリコール系ゴム、加水分解性シリル基含有ポリイソブチレン系ゴム、天然ゴム、ポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、ポリクロロブレン、アクリルゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体ゴム、ブチルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴムまたはこれらの組み合わせである請求項1～4のいずれかに記載のゴム組成物。

6. (B)成分の有機ゴムが、加水分解性シリル基含有ポリプロピレングリコール系ゴム、加水分解性シリル基含有ポリイソブチレン系ゴム、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、シリコーンゴムまたはこれらの組み合わせである上記5に記載のゴム組成物。

7. (B)成分の有機ゴムが、エチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体ゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、またはこれらの組み合わせである上記5に記載のゴム組成物。

8. (C)成分の架橋剤が、硫黄、サルファードナー、低イオウ高加硫促進剤、キノイド、パーオキサイド、Si基含有化合物またはレジンである上記1～7のいずれかに記載のゴム組成物

9. (D)成分として、シラノール縮合触媒を含有する上記1～8のいずれかに記載のゴム組成物。

10. (D)成分のシラノール縮合触媒が、錫化合物である上記9に記載のゴム組成物

11. (D)成分のシラノール縮合触媒が、アルミニウム系化合物および／またはチタン系化合物である上記9に記載のゴム組成物

12. 請求項1～11に記載のゴム組成物を架橋して得られる架橋ゴム弾性体

13. (A) 上記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を含有する主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

(B) 有機ゴム、および

(C) 該有機ゴムの架橋剤

を含有してなる架橋可能なゴム組成物であつて、

電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途に用いられるゴム組成物。

14. 電気・電子部品の用途が、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着剤；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材である上記13に記載のゴム組成物。

15. シーリング材が、冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロンまたは漏電ブレーカー用のシール材として用いられる上記14に記載のゴム組成物。

16. ポッティング材が、トランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために用いられる上記14に記載のゴム組成物。

17. コーティング材が、高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドICの回路素子；HIC；電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤーのバッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために用いられる上記14に記載のゴム組成物。

18. 接着剤が、ブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために用いられる上記14に記載のゴム組成物。

19. 輸送機の用途が、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途である上記13に記載の架橋可能なゴム組成物。

20. 自動車の用途が、自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルター用のシーリング材；イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドIC用のポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラスもしくはエンジンコントロール基板用のコーティング材；またはオイルパンのガスケット、タイミ

ングベルトカバーのガスケット、モール、ヘッドランプレズ、サンルーフシー  
ルもしくはミラー用の接着剤である上記 19 に記載のゴム組成物。

21. 船舶の用途が、配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシー  
リング材；または電線もしくはガラス用の接着剤である上記 19 に記載のゴム組成  
物。

22. 土木・建築の用途が、商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合い目  
目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケースに  
おける内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジン  
グボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道  
路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コン  
クリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは  
防振シートに用いられる上記 13 に記載のゴム組成物。

23. 医療の用途が、医薬用ゴム栓、シリンジガスケットもしくは減圧血管用  
ゴム栓用のシール材料である上記 13 に記載のゴム組成物。

24. レジャーの用途が、スイミングキャップ、ダイビングマスクもしくは耳  
栓用のスイミング部材；またはスポーツシューズもしくは野球グローブ用のゲル  
緩衝部材である上記 13 に記載のゴム組成物。

25. (A) 上記一般式 (1) で表される加水分解性シリル基をを含有する主  
鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

(B) 有機ゴム、および

(C) 該有機ゴムの架橋剤

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなるシーリング材。

26. (A) 上記一般式 (1) で表される加水分解性シリル基をを含有する主  
鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

(B) 有機ゴム、および

(C) 該有機ゴムの架橋剤

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなるポッティング材。

27. (A) 上記一般式 (1) で表される加水分解性シリル基をを含有する主  
鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、



(B) 有機ゴム、および

(C) 該有機ゴムの架橋剤

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなるコーティング材。

28. (A) 上記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を含有する主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

(B) 有機ゴム、および

(C) 該有機ゴムの架橋剤

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなる接着剤。

【0006】

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

(A) 成分であるシリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（以下、「シリル基含有共重合体ゴム」と称することもある）は上記一般式(1)で示される加水分解性シリル基を含有するものであり、好ましくは非共役ポリエンに由来する構造単位が上記一般式(4)または(5)で示される少なくとも1種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物よりなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムの側鎖または末端に上記一般式(1)で示されるシリル基を含有するものである。

【0007】

一般式(1)中、Rは、非置換または置換の炭素数1~12の1価炭化水素基であり、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さないもので、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル等のアルキル基、フェニル、トリル等のアリール基などや、これらの炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子等のハロゲン原子などで置換した基が挙げられる。また、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメー ト基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる基を示す。これらの中ではアルコキシ基、特に炭素数1~4のアルコキシ基が好ましい。mは0、1または2の整数であり、好ましくは0または1である。なお、一般式(2)、(3

）、および（6）におけるR、X、mも上記と同様である。

【0008】

シリル基含有共重合体ゴム1分子中シリル基の数は1個以上であり、その数の平均は0.1～10個あることが好ましい。分子中に含まれるシリル基の数が0.1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性が得られなくなることがある。

【0009】

本発明の加水分解性シリル基を含有するシリル基変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムの製造方法は特に制限されないが、特に好ましくは非共役ポリエンが上記一般式（4）または（5）で示される少なくとも1種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物よりなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムに上記一般式（6）で示されるケイ素化合物をヒドロシリレーション反応させる方法が好ましい。

【0010】

上記一般式（6）で示されるケイ素化合物と反応させられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、エチレンと、炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンと、非共役ポリエンとのランダム共重合体である。

このような炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、1-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数3～10の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

これらの $\alpha$ -オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。

【0011】

本発明で好ましく用いられる非共役ポリエンは、上記一般式（4）または（5）

) で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物である。

一般式 (4) において、 $n$  は 0 ないし 10 の整数である。

$R^1$  は水素原子または炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 $R^1$  の炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、 $n$ -ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

$R^2$  は水素原子または炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基である。

$R^2$  の炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基の具体例としては、上記  $R^1$  の具体例のうち、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基が挙げられる。

一般式 (5) において、 $R^3$  は水素原子または炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基である。 $R^3$  のアルキル基の具体例としては、上記  $R^1$  のアルキル基の具体例と同じアルキル基を挙げることができる。

なお、上記一般式 (2) における  $R^1$ 、 $n$  は上記一般式 (4) の  $R^1$ 、 $n$  と同様であり、上記一般式 (3) における  $R^3$  は上記一般式 (5) の  $R^3$  と同様である。

#### 【 0 0 1 2 】

上記一般式 (4) または (5) で表わされるノルボルネン化合物としては、具体的には、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(2,3-ジメチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-エチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-メチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(3,4-ジメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-エチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-メチル-6-ヘプテニル)

-2-ノルボルネン、5-(1,2-ジメチル-5-ヘキセシル)-2-ノルボルネン、5-(5-エチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1,2,3-トリメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネンなど挙げられる。このなかでも、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネンが好ましい。これらのノルボルネン化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

## 【0013】

上記ノルボルネン化合物たとえば5-ビニル-2-ノルボルネンの他に、本発明の目的とする物性を損なわない範囲で、以下に示す非共役ポリエンを併用することもできる。

このような非共役ポリエンとしては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；

メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；

2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン等のトリエンなどが挙げられる。

## 【0014】

上記のような諸成分からなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、以下のような組成を有している。

(i) エチレンと炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンとのモル比(エチレン/ $\alpha$ -オレフィン)

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、(a) エチレンで導かれる単位と (b) 炭素原子数 3~20 の  $\alpha$ -オレフィン (以下単に  $\alpha$ -オレフィンということがある) から導かれる単位とを、40/60~95/5、好ましくは 50/50~90/10、さらに好ましくは 55/45~85/15、特に好ましくは 60/40~80/20 のモル比 [(a)/(b)] で含有している。

このモル比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた加硫ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

#### 【0015】

##### (ii) ヨウ素価

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムのヨウ素価は、0.5~50 (g/100g)、好ましくは 0.8~40 (g/100g)、さらに好ましくは 1~30 (g/100g)、特に好ましくは 1.5~25 (g/100g) である。ここで、ヨウ素価は上記一般式 (4) および/または一般式 (5) で示される末端ビニル基含有ノルボルネンに由来する構造単位に含まれる二重結合の量に相当する値である。

このヨウ素価が上記範囲内にあると、加水分解性シリル基を所望の含有量に調整でき、しかも耐圧縮永久歪みに優れるとともに、耐環境劣化性 (耐熱老化性) に優れた加硫ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ヨウ素価が 50 を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

##### (iii) 極限粘度

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムの 135℃ デカリン中で測定した極限粘度  $[\eta]$  は、0.001~2 dl/g、好ましくは 0.01~2 dl/g、さらに好ましくは 0.05~1 dl/g、特に好ましくは 0.05~0.7 dl/g、最も好ましくは 0.1~0.5 dl/g であることが望ましい。

この極限粘度  $[\eta]$  が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪みに優れた架橋ゴム成形体を提供できる、流動性に優れたゴム組成物が得られる。

## 【0016】

(iv) 分子量分布 ( $M_w/M_n$ )

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムのGPCにより測定した分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、3~100、好ましくは3.3~7.5、さらに好ましくは3.5~5.0である。

この分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

## 【0017】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、下記化合物(H)および(I)を主成分として含有する触媒の存在下に、重合温度30~60℃、特に30~59℃、重合圧力4~12kgf/cm<sup>2</sup>、特に5~8kgf/cm<sup>2</sup>、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比(非共役ポリエン/エチレン)0.01~0.2の条件で、エチレンと、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンと、上記一般式(4)または(5)で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物とをランダム共重合することにより得られる。共重合は、炭化水素媒体中に行なうのが好ましい。

## 【0018】

(H)  $VO(OR)_nX_{3-n}$  (式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、nは0または1~3の整数である) で表わされる可溶性バナジウム化合物、または  $VX_4$  (Xはハロゲン原子である) で表わされるバナジウム化合物。

上記可溶性バナジウム化合物(H)は、重合反応系の炭化水素媒体に可溶性の成分であり、具体的には、一般式  $VO(OR)_aX_b$  または  $V(OR)_cX_d$  (式中、Rは炭化水素基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$ ) で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げるができる。

より具体的には、 $VOCl_3$ 、 $VO(OC_2H_5)Cl_2$ 、  
 $VO(OC_2H_5)_2Cl$ 、 $VO(O-is-C_3H_7)Cl_2$ 、  
 $VO(O-n-C_4H_9)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、 $VOBr_3$ 、 $VCl_4$ 、  
 $VOCl_3$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)_3$ 、 $VCl_3 \cdot 2OC_6H_{12}OH$ などを例示

することができる。

【0019】

(I)  $R'_m Al X'_{3-m}$  ( $R'$  は炭化水素基であり、 $X'$  はハロゲン原子であり、 $m$  は 1 ~ 3 である) で表わされる有機アルミニウム化合物。

上記有機アルミニウム化合物 (I) としては、具体的には、

トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R_{0.5} Al (OR^1)_{0.5}$  など表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げるができる。

【0020】

上記化合物 (H) のうち、 $VOCl_3$  で表わされる可溶性バナジウム化合物と

、上記化合物 (I) のうち、 $Al(OC_2H_5)_2Cl / Al_2(OC_2H_5)_3Cl_3$  のブレンド物 (ブレンド比は 1/5 以上) を触媒成分として使用すると、ソックスレー抽出 (溶媒: 沸騰キシレン、抽出時間: 3 時間、メッシュ: 325) 後の不溶解分が 1% 以下であるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムが得られるので好ましい。

また、上記共重合の際に使用する触媒として、いわゆるメタロセン触媒たとえば特開平 9-40586 号公報に記載されているメタロセン触媒を用いても差し支えない。

#### 【0021】

次に、上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムに対し上記一般式 (6) で示されるケイ素化合物をヒドロシリレーション反応 (ヒドロシリル化反応) させるでシリル基変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムを製造する方法について述べる。

#### 【0022】

上記一般式 (6) における X で示される加水分解性基の例について説明する。

ハイドライド基は水素原子である。

ハロゲン基としては、例えば塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、プロポキシブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、フェノキシ基等が挙げられる。

アシルオキシ基としては、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

ケトキシメート基としては、アセトキシメート基、ジメチルケトキシメート基、ジエチルケトキシメート基、シクロヘキシルケトキシメート基等が挙げられる。

アミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジフェニルアミド基等が挙げられる。



酸アミド基としては、カルボン酸アミド基、マレイン酸アミド基、アクリル酸アミド基、イタコン酸アミド基等が挙げられる。

チオアルコキシ基としては、例えばチオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオイソプロポキシ基、*sec*-チオブトキシ基、*tert*-チオブトキシ基、チオペンチルオキシ基、チオヘキシルオキシ基、チオフェノキシ基等が挙げられる。

アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等が挙げられる。

これらのなかでは、アルコキシ基が好ましい。

#### 【0023】

上記一般式(6)のケイ素化合物としては、具体的には、

トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、エチルジクロロシラン、ジエチルクロロシラン、フェニルジクロロシラン、ジフェニルクロロシラン等のハロゲン化シラン類；

トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、エチルジメトキシシラン、ブチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、エチルジエトキシシラン、ブチルエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン類；

トリアセトキシシラン、メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン等のアシロキシシラン類；

トリス(アセトキシメート)シラン、ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(メチルエチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシラン等のケトキシメートシラン類；

アミノオキシシラン、トリアミノオキシシラン等のアミノオキシシラン類等が挙げられる。

これらの中では特にアルコキシシラン類が望ましい。

#### 【0024】

上記一般式(6)のケイ素化合物の使用量は、これと反応するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム中の二重結合1モル当たりに

対して 0.01~5 モル、好ましくは 0.05~3 モルとすることが好ましい。

【0025】

反応は、遷移金属錯体の触媒を使用して行うことが好ましい。触媒としては、例えば白金、ロジウム、コバルト、パラジウムおよびニッケルから選ばれる V I I 属遷移金属錯体化合物が有効に使用される。これらの中では特に塩化白金酸、白金オレフィン錯体のような白金系触媒が好ましい。この場合、触媒の使用量は触媒量であるが、好ましくは反応物に対して金属単位として 0.1~1000 ppm、より好ましくは 1~1000 ppm、特に好ましくは 20~200 ppm である。このハイドロシリレーション反応の好適な温度は 30~180℃、好ましくは 60~150℃ である。また、必要に応じて加圧下で反応させてもよい。反応時間は 10 秒から 10 時間程度である。

【0026】

なお、溶剤は使用してもしなくてもよいが、使用する場合はエーテル類、炭化水素類のような不活性溶剤が好ましい。

【0027】

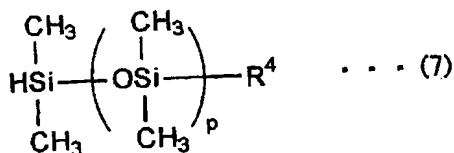
上記ハイドロシリレーション反応により、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム中の非共役ポリエンに由来する二重結合に一般式 (6) で示されるケイ素化合物の Si H 基が付加し、例えば非共役ポリエンが上記一般式 (4) または (5) である場合、上記一般式 (2) あるいは (3) で示されるシリル基含有単位が生成する。

【0028】

なお、反応に際して、上記一般式 (6) で示されるケイ素化合物と共に下記式 (7) で示される片末端水素変性シロキサンを付加させて、シロキサンの特徴である耐候性、滑り性、ガス透過性を付与することも可能である。

【0029】

【化 9】



【0030】

(式中、 $\text{R}^4$ は非置換または置換の炭素数1～12の1価の炭化水素基であり、特にアルキル基であることが好ましい。また、 $p$ は5～200、特に好ましくは10～150の整数である。)

【0031】

本発明のゴム組成物中、シリル基含有共重合体ゴムの含有率は10%以上が好ましく、20%以上がより好ましく、30%以上がとくに好ましい。

【0032】

本発明のゴム組成物に含有される(B)成分の有機ゴムとしては、加水分解性シリル基含有ポリプロピレングリコール系ゴム、加水分解性シリル基含有ポリイソブチレン系ゴム、天然ゴム、ポリイソブレン、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、ポリクロロプレン、アクリルゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン共重合体ゴム(EPM)、エチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体ゴム(EPDM)、ブチルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、エピクロロヒドリンゴム、エチレン・酢酸ビニル共重合体ゴム、エチレン・アクリル共重合体ゴム、フッ素ゴム、クロロスルホン化ポリエチレンおよびこれらの組み合わせ等を挙げることができる。

【0033】

このうちでも、(A)成分との相溶性を考慮した場合、特に加水分解性シリル基含有ポリプロピレングリコール系ゴム、加水分解性シリル基含有ポリイソブチレン系ゴム、天然ゴム、ポリイソブレン、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、ポリクロロプレン、アクリルゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン共重合体ゴム(EPM)、エチレン・

プロピレン・非共役ポリエン共重合体ゴム (EPDM)、ブチルゴム、ウレタンゴム、エチレン・アクリル共重合体ゴム、シリコンゴムおよびこれらの組み合わせが好ましい。

但し、相溶化剤を使用する場合には、これらのゴム以外も好ましく用いることができる。

【0034】

(A) 成分のシリル基含有共重合体ゴムと (B) 成分の有機ゴムとの使用割合は、(A) 成分の3次元架橋構造の形成、加工性、および機械強度のバランスの観点から、通常、重量比 ((A) / (B)) で、3/97~70/30であり、好ましくは5/95~50/50の範囲である。

【0035】

本発明に使用される (C) 成分は、通常、ゴムの加硫剤として使用されるもののうち、EPDMに使用され得るものであれば特に制限はない。例えば、硫黄、サルファードナー、低イオウ高加硫促進剤、キノイド、レジン、パーオキサイド、SiH基化合物等が挙げられる。

また、本発明の (C) 成分として、この他、有機ゴム (B) に含有される架橋基との反応性を有する官能基を2個以上有する多官能性架橋剤を挙げることができる。該官能基としては、アミノ基、イソシアネート基、マレイミド基、エポキシ基、ヒドロシリル基およびカルボキシ基等が例示される。

【0036】

本発明のゴム組成物には、シラノール縮合反応を促進する硬化触媒を配合することができる。このような硬化触媒としては、従来公知のものを広く使用できる。その具体例としては、例えばテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；シブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート等のチタン酸エステル類；シブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ等のスズカルボン酸塩類；シブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物；シブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチル

アセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデセン-7（DBU）等のアミン系化合物、或いはこれらのカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、例えばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のシラノール縮合触媒、更には他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

## 【0037】

硬化触媒を用いる場合、その配合量は、（A）成分100重量部当り、通常0.1～20重量部程度、好ましくは1～10重量部程度がよい。（A）成分に対する硬化触媒の配合量が少な過ぎると、得られるゴム組成物の硬化速度が遅くなり、一方多過ぎると、得られる硬化物の引張特性等の物性が低下するので、いずれも好ましくない。

## 【0038】

本発明のゴム組成物には、更に接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、可塑剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤等の各種添加剤を適宜添加できる。

## 【0039】

ここで、接着性改良剤としては、上記した（D）成分であるシランカップリング剤以外の一般に用いられている接着剤やその他の化合物を用いることができる。

。このような接着性改良剤の具体例としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、クマロンーインデン樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペンーフェノール樹脂、 $\alpha$ -メチルスチレンービニルトルエン共重合体、ポリエチルメチルスチレン、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等を挙げることができる。接着性改良剤を配合する場合、その配合量は、(A)成分100重量部当り、1~50重量部程度が好ましく、5~30重量部程度がより好ましい。

## 【0040】

保存安定性改良剤としては、例えば珪素原子に加水分解性基が結合した化合物やオルト有機酸エステル等を挙げることができる。このような保存安定性改良剤の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルイソブトキシシラン、トリメチル( $n$ -ブトキシ)シラン、 $n$ -ブチルトリメトキシシランやオルトギ酸メチル等を挙げることができる。保存安定性改良剤を配合する場合、その配合量としては、(A)100重量部当り、0.5~2重量部程度が好ましく、1~10重量部程度がより好ましい。

## 【0041】

可塑剤も特に限定されるものではなく、通常用いられている可塑剤がいずれも使用できるが、本発明のゴム組成物に配合される各種成分と相溶性のよいものが好ましい。このような可塑剤の具体例としては、例えばポリブテン、水添ポリブデン、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、 $\alpha$ -メチルスチレンオリゴマー、ビフェニル、トリフェニル、トリアリールジメタン、アルキレントリフェニル、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、アルキルジフェニル、部分水素添加ターフェニル、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン等の炭化水素系化合物類；塩化パラフィン類；ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジバート、ジオクチルセバケート等の非芳香族2塩基酸エステル類；ジエチレングリコールベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェー

ト等のリン酸エステル類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

これらの中で不飽和基を有さない炭化水素系化合物類（具体的には水添ポリブデン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン等）が、本発明組成物に配合される各種成分との相溶性が良好であり、またゴム組成物の硬化速度への影響が小さく、しかも得られる硬化物の耐候性が良好となり、且つ安価なため、好ましい。

#### 【0042】

これらの可塑剤は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムに反応性珪素基を導入する際に、反応温度の調節、反応系の粘度の調節等の目的で溶剤の代りに用いてもよい。

#### 【0043】

可塑剤を配合する場合、その配合量は、(A)成分100重量部当り、10～500重量部程度が好ましく、20～300重量部程度がより好ましい。

#### 【0044】

上記充填剤の具体例としては、例えば木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、珪藻土、白土、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水珪酸、カーボンブラック、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウム、石英、アルミニウム微粉末、フリント粉末、亜鉛末等が挙げられる。これら充填剤のうちでは、沈降性シリカ、ヒュームシリカ、カーボンブラック等のチキソトロピック性を有する充填剤や、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルク等が好ましい。充填剤を配合する場合、その配合量は、(A)成分および(B)成分の総量100重量部当たり、10～500重量部程度が好ましく、20～300重量部程度がより好ましい。

#### 【0045】

上記老化防止剤としては、通常用いられている公知の老化防止剤、例えば硫黄系老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

硫黄系老化防止剤としては、例えばメルカプタン類、メルカプタンの塩類、ス

ルフィドカルボン酸エステル類やヒンダードフェノール系スルフィド類を含むスルフィド類、ポリスルフィド類、ジチオカルボン酸塩類、チオウレア類、チオホスフェイト類、スルホニウム化合物、チオアルデヒド類、チオケトン類、メルカプタール類、メルカプトール類、モノチオ酸類、ポリチオ酸類、チオアミド類、スルホキシド類等が挙げられる。硫黄系老化防止剤の具体例としては、メルカプタン類である2-メルカプトベンゾチアゾール、メルカプタンの塩類である2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩、スルフィド類である4,4'-チオービス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオービス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオービス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)スルフィド、テレフタロイルジ(2,6-ジメチル-4-tert-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)スルフィド、フェノチアジン、2,2'-チオービス(4-ヒドロキシフェノール)ニッケル、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ジステアリル $\beta$ 、 $\beta'$ -チオジブチレート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、2,2-チオ〔ジエチル-ビス-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート〕、ポリスルフィド類である2-ベンゾチアゾールジスルフィド、ジチオカルボン酸塩類であるチンクジブチルジチオカルバメート、チンクジエチルジチオカルバメート、ニッケルジブチルジチオカルバメート、チンクジ-n-ブチルジチオカルバメート、ジブチルアンモニウムジブチルジチオカルバメート、チンクエチル-フェニル-ジチオカルバメート、チンクジメチルジチオカルバメート、チオウレア類である1-ブチル-3-オキシ-ジエチレン-2-チオウレア、ジ- $\alpha$ -トリル-チオウレア、エチレンチオウレア、チオホスウェイト類であるトリラウリルトリチオホスフェイト等を挙げることができる。

このような硫黄系老化防止剤は、他の老化防止剤に比べて本発明のゴム組成物に用いた場合、主鎖の熱による分解劣化を大巾に防止することができ、表面タック(べとつき)の発生等を防止することができる。

【0046】



上記ラジカル禁止剤としては、例えば 2,2-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン等のフェノール系ラジカル禁止剤や、フェニル-β-ナフチルアミン、α-ナフチルアミン、N,N'-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等のアミン系ラジカル禁止剤等が挙げられる。

上記紫外線吸収剤としては、例えば 2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート等が挙げられる。

上記老化防止剤を配合する場合、その配合量は、(A)成分 100 重量部当り、0.1~20 重量部程度が好ましく、1~10 重量部程度がより好ましい。

#### 【0047】

本発明のゴム組成物は、上記各成分を、インターミックスミキサー、プラネタリーミキサー、パンバリーミキサー、ニーダー、2本ロールなどの混練り機を使用して、均一に混練することにより調製することができる。

また、本発明のゴム組成物の硬化は、硬化速度が速いので、室温~200℃で数分間~数日間で行われる。特に空気中の水分と反応させ、架橋させるのが好ましい。

#### 【0048】

(ゴム組成物の用途)

本発明のゴム組成物である加水分解性シリル基含有エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを(A)成分とするゴム組成物を含めて、前記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和結合を含まない有機重合体は、電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途などに用いられる。

#### 【0049】

電気・電子部品の用途としては、具体的には、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着材；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA機器用口

ール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材などが挙げられる。

【0050】

上記シーリング材は、たとえば冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロン、漏電ブレーカー用のシール材として好適に用いられる。

【0051】

上記ポッティング材は、たとえばトランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために好適に用いられる。

【0052】

上記コーティング材は、たとえば高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドIC等の各種回路素子；HIC、電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤー等のバッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために好適に用いられる。

【0053】

上記接着剤は、たとえばブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために好適に用いられる。

上記輸送機の用途としては、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途がある。

【0054】

自動車の用途としては、たとえば自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルターのシーリング材；イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドICのポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラス、エンジンコントロール基板のコーティング材；またはオイルパンもしくはタイミングベルトカバー等のガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシール、ミラー用の接着剤などが挙げられる。

【0055】

船舶の用途としては、たとえば配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用

のシーリング材；電線もしくはガラス用の接着剤などが挙げられる。

上記の土木建築の用途としては、たとえば商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはシャowerケース等における内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートなどが挙げられる。

【0056】

上記の医療の用途としては、たとえば医薬用ゴム栓、シリンジガasket、減圧血管用ゴム栓などが挙げられる。

上記のレジャーの用途としては、たとえばスイミングキャップ、ダイビングマスク、耳栓等のスイミング部材；スポーツシューズ、野球グローブ等のゲル緩衝部材などが挙げられる。

【0057】

本発明のゴム組成物は、電気・電子部品、輸送機、土木建築、レジャー等の用途において、シーリング材（シール材）、ポッティング材、コーティング材、接着剤として好適に用いることができる。

【0058】

【発明の効果】

本発明のゴム組成物は、（A）分子中に上記一般式（1）で示される加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、（B）有機ゴム、および（C）該有機ゴムの架橋剤を含有するので、加硫速度が速く、加硫して得られる硬化ゴム弾性体は優れた耐候性、耐熱性、耐薬品性等を有し、しかも機械強度にも優れている。従って、ホース、防振材、ベルト、カップリング材、ウエザーストリップ材、グラスチャネル、電線、コンデンサーシールゴム、防水シート、シーラント、接着剤、複層ガラス用シール用途、靴底などの成形材料としての用途に特に好適である。

【0059】

## 【発明の実施の形態】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されて解釈されることはいささかもない。

## 【0060】

## (製造例1)

〔シリル基含有エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴムの製造〕

撹拌羽根を備えた実質内容積100リットルのステンレス製重合器（撹拌回転数=250rpm）を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと5-ビニル-2-ノルボルネンとの三元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを60リットル、エチレンを2.5kg、プロピレンを4.0kg、5-ビニル-2-ノルボルネンを380gの速度で、また、水素を700リットル、触媒として $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ を45ミリモル、 $\text{Al}(\text{Et})_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ を315ミリモルの速度で連続的に供給した。

以上に述べたような条件で共重合反応を行なうと、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴムが均一な溶液状態で得られた。

その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、55℃で48時間真空乾燥を行った。

上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴムは、エチレン含量68モル%、ヨウ素価10、極限粘度 $[\eta]$  0.2dl/g、分子量分布(Mw/Mn)1.5であった。

## 【0061】

製造されたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム100gに2%塩化白金酸のトルエン溶液0.3gを加え、メチルジメトキシシラン1.5gを仕込み、120℃で2時間反応させた。反応後、過剰のメチルジメトキシシランと溶剤を留去したところ、ジメトキシメチルシリル基含有共重合体ゴム101.5gが得られた。

【0062】

実施例 1～5

表 1 に示される配合処方に従い、(A) 成分として、上記製造例で製造したジメトキシシリル基含有共重合体ゴムを用い、(B) 成分の有機ゴムとして、ポリブタジエンゴム、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、アクリルゴム（日本合成ゴム製、AR101）、加水分解性シリル基含有ポリプロピレングリコール（鐘淵化学（株）製、MSポリマー、MS203、商品名）、ニトリルゴム（日本合成ゴム製、N230S）各々用い、バンバリーミキサー（神戸製鋼所製、1.9）を用いて、120℃で5分、さらに8インチオープンロールで加硫剤などを加え、混練し、それぞれゴム組成物（配合ゴム）を得た。このサンプルをJIS

K6300-1994に準拠して、加硫速度 $T_{90}$ を測定した。

また、これらを2軸押し出し機によりシート状に押し出し、連続的に熱加硫させる（180℃×1時間）ことによりシート状加硫ゴムを得た。

硬化後のシートの引張試験、耐熱性、表面耐候性、硬化速度および耐候性を下記方法で評価した。

結果を下記表 1 に示す。

【0063】

（評価方法）

・引張試験

JIS 6251に従って、JIS 1号形ダンベルを用い、23℃で行った。

【0064】

・耐候性：促進耐候試験：JIS B 7753 準拠

サンシャイン・カーボンアーク・ウェザロメーター

照射・降雨サイクル：120分照射／18分降雨

ブラックパネル温度：63±2℃

槽内温度：40±2℃

照射時間：500時間後の表面状態を観察した。

（評価）

○：亀裂溶解部分なし

△：僅かに小さな亀裂または僅かな溶解部分あり

×：亀裂または溶解部分あり

【0065】

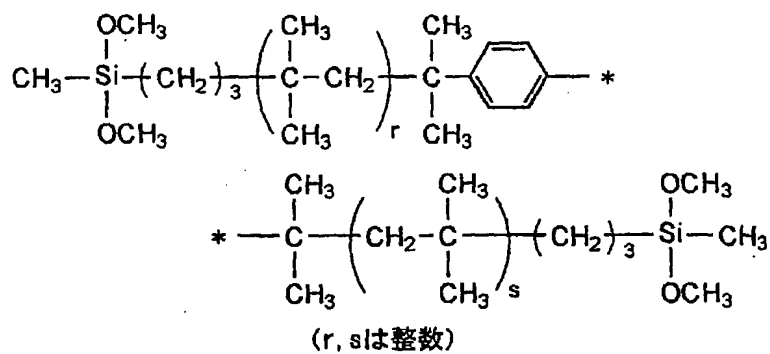
参考例1～5

表1に示されるように、実施例における(A)成分としてのシリル基含有共重合体ゴムに代えて、特開昭63-105005号公報に記載される合成方法により合成した下記に示す化合物A(数平均分子量10,600、分子量分布(Mw/Mn)1.2、末端ジメトキシメチルシリル官能基数1.9)を用い、その他は実施例と同様に行い、シート状加硫ゴムを得、評価を行った。結果を表1に示した。

【0066】

【化10】

化合物A:



【0067】

【表1】

	実 施 例					参 考 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
組成 (重量部)										
(A) 成分										
シリル基含有共重合体ゴム	50	50	50	50	50					
化合物 A										
(B) 成分										
ポリブタジエンゴム	50	50	50			100	100	100		
スチレン・ブタジエン共重合ゴム										
アクリルゴム			50	50				100	100	100
MS ポリマー MS 203					50					
ニトリルゴム				40	40	40	40	40	40	40
その他成分 旭 #60G	40	40	40							
(D) 加硫剤										
ジクミルパーオキサイド	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
配合ゴムの硬化速度: T90(170°C) 分	5.6	5.8	6.2	6.9	6.5	6.8	6.5	8.2	10.5	8.6
硬化物の物性										
引張伸び (%)	400	420	480	500	490	250	280	290	300	310
耐候性	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△

[illegible]

【 0 0 6 8 】

表 1 に示される結果から、実施例のゴム組成物のいずれも、比較例の組成物と比較して、硬化速度、硬化物の表面耐候性、耐候性および耐熱性において優れていた。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムの加硫物の優れた耐熱性、耐薬品性等の各種特性を生かしつつ、速い加硫速度で、耐候性が向上し、かつ機械強度にも優れた硬化物が得られるゴム組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 分子中に特定構造の加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、(B) 有機ゴム、および (C) 該有機ゴムの架橋剤を含有するゴム組成物。

【選択図】 なし

特2000-229038

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日	1997年10月 1日
[変更理由]	名称変更
住所	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏名	三井化学株式会社